

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年8月29日 (29.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/066388 A1

(51) 国際特許分類: C03C 4/08, 3/078

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/01437

(22) 国際出願日: 2002年2月19日 (19.02.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-043651 2001年2月20日 (20.02.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本山村硝子株式会社 (NIHON YAMAMURA GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒662-8586 兵庫県西宮市浜松原町2番21号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古久保 雅子 (FURUKUBO, Masako) [JP/JP]; 〒618-0024 大阪府三島郡

島本町若山台1丁目1番1号 サントリー株式会社 研究センター内 Osaka (JP). 生勢一仁 (IKUSE, Kazuhito) [JP/JP]; 〒530-8204 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番5号 サントリー株式会社内 Osaka (JP). 北山正男 (KITAYAMA, Masao) [JP/JP]; 〒662-8586 兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP). 栄秀和 (SAKAE, Hidekazu) [JP/JP]; 〒662-8586 兵庫県西宮市浜松原町2番21号 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 内山 充 (UCHIYAMA, Mitsuru); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町一丁目4番1号 T S I 須田町ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, CN, MX, PH, US.

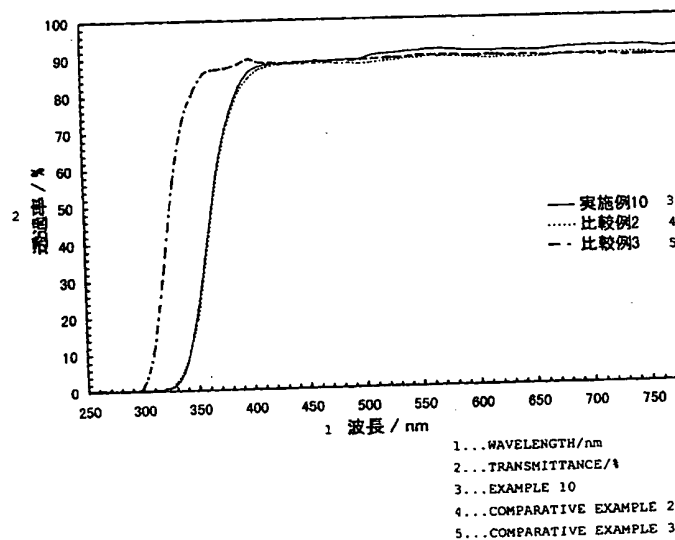
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: ULTRAVIOLET RAY ABSORBING COLORLESS TRANSPARENT SODA-LIME-SILICA GLASS, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND GLASS CONTAINER COMPRISING SAID GLASS

(54) 発明の名称: 紫外線吸収無色透明ソーダ石灰シリカ系ガラス、その製造方法及び該ガラスを成形してなるガラス容器

(57) Abstract: An ultraviolet ray absorbing colorless transparent soda-lime-silica glass which has a vanadium oxide content of 0.04 to 0.10 wt % in terms of V_2O_5 , a manganese oxide content of 0.04 to 0.13 wt % in terms of MnO , a weight ratio of vanadium oxide to manganese oxide is 0.6 to 1.7 in terms of V_2O_5/MnO ; a

[続葉有]

WO 02/066388 A1

BEST AVAILABLE COPY



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

method for preparing said glass, which comprises melting a batch composition containing sand, soda ash, calcitic limestone, carbon and mirabilite, and adding a colored frit or colored pellet containing vanadium oxide and a colored frit or colored pellet containing manganese oxide in a feeder; and a container comprising said glass. The ultraviolet ray absorbing colorless transparent soda-lime-silica glass and the glass container is capable of absorbing ultraviolet rays while maintaining high light transmittance in a visible region and thus allows an article in the container to be seen as it is and also to be prevented from being colored, discolored, faded or reduced in fragrance by ultraviolet rays, and further can be usually reused as a cullet of flint glass.

(57) 要約:

酸化バナジウムの含有量が、 V_2O_5 換算で0.04～0.10重量%、酸化マンガンの含有量が、 MnO 換算で0.04～0.13重量%、酸化バナジウムと酸化マンガンの重量比が、 V_2O_5/MnO 換算で0.6～1.7である紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス、並びに、珪砂、ソーダ灰、石灰石、カーボン及び芒硝が含まれるバッチ組成物を溶融し、フィーダーにおいて、酸化バナジウムを含有する着色フリット又は着色ペレットと、酸化マンガンを含む着色フリット又は着色ペレットを添加する該ガラスの製造方法、並びに、該ガラスを成形してなる容器。本願発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス及びガラス容器は、可視域において高い光線透過率を維持しつつ紫外線を吸収し、内容物が美しく見え、内容物の紫外線による着色、変色、褪色や、香味の劣化等を防止することができ、かつ、通常フリントガラスのカレットとして再利用できる。

明細書

紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス、その製造方法及び該ガラスを成形してなるガラス容器

技術分野

本発明は、紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス、その製造方法及び該ガラスを成形してなるガラス容器に関する。さらに詳しくは、本発明は、ガラス容器内に充填される清涼飲料、アルコール飲料等の内容物の紫外線による着色、変色、褪色や、香味の劣化等を防止し、ガラスが緑色乃至青味を全く有しない、内容物の飲料等の色が美しく見える紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス、その製造方法及び該ガラスを成形してなるガラス容器に関する。

背景技術

従来より、光による飲料等の内容物の着色、変色、褪色や、香味の劣化等を抑制するために、清酒用やビール用には、褐色びん、緑色びん、青色びん等のガラス容器が広く用いられている。これらのガラス容器は、いずれも濃色の着色ガラスびんであり、内容物の色を見せようとする商品には使用することができなかった。ガラス容器の内容物の色は、商品価値を高め、消費者の購買意欲と密接に係わるため、内容物が美しく見えるように、明度の高い透明で無色のガラス容器が求められている。

しかし、明度が高く透明で無色のガラス容器は、同時に紫外線の透過率が高いものが多い。紫外線がガラス容器を透過すると、ガラス容器の内容物の着色、変色、褪色が起こりやすく、特に内容物が青色系、赤色系又は黄色系の色素を含む場合は、色素の光分解による褪色が問題となる。内容物の褪色が進むと、ついには無色に近い色となり、商品価値が著しく損なわれてしまう。

また、建築用や車両用板ガラスの分野では、日焼け防止等の目的で紫外線を吸収するガラスが製造されているが、これらの紫外線吸収ガラスは着色しており、

そのために視界がやや暗くなる等の問題がある。

上記の問題を解決する方法として、本発明者らは、特開平 11-116270 号公報において、 V_2O_5 と Se を含有する紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスを提案した。 V_2O_5 と Se を特定の比率で含有させることにより得られるソーダライムシリカ系ガラスは、上記の問題を解決することができるが、このガラスをリサイクルして通常のフリントガラスのカレットとして用いると、Se の還元発色によりピンク色に着色するために、環境適合性の観点からは問題が残されていた。

Se を Mn に変更したガラスとしては、特開昭 52-47811 号公報に開示されている V_2O_5 と MnO_2 を含有する紫外線吸収無色ソーダ石灰ガラスがある。しかし、このガラスは、 V_2O_5 の量に対して MnO_2 の量が極めて少なく、 V_2O_5 による着色を MnO_2 で完全に消色することは困難である。

このために、可視域においては透過率が高く、店頭において内容物が美しく見え、流通過程や店頭においては内容物への紫外線の露光を避けることができ、さらに通常フリントガラスのカレットとして再利用できる無色透明の紫外線吸収性ガラス容器及びその容易な製造方法が求められていた。

本発明は、可視域において高い光線透過率を維持しつつ、紫外線を吸収し、内容物が美しく見えるとともに、内容物の紫外線による着色、変色、褪色や、香味の劣化等を防止することができ、かつ通常フリントガラスのカレットとして再利用できる紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス、その製造方法及び該ガラスを成形してなるガラス容器を提供することを目的としてなされたものである。

発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ソーダライムシリカ系ガラスの通常の基本構成原料において、芒硝、カーボンの含有量をコントロールして酸化還元性を制御し、かつフィーダーにおいて酸化バナジウム含有着色フリット又は着色ペレット及び酸化マンガン含有着色フリット又は着色ペ

レットを添加し、さらに必要に応じてコバルト含有着色フリット又は着色ペレットを添加することにより、紫外線吸収率が大きく、かつ可視光線透過率が大い、リサイクルに適した紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスを安定して製造し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

(1) 酸化バナジウムの含有量が、 V_2O_5 換算で0.04～0.10重量%、酸化マンガンの含有量が、 MnO 換算で0.04～0.13重量%、酸化バナジウムと酸化マンガンの重量比が、 V_2O_5/MnO 換算で0.6～1.7であることを特徴とする紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス、

(2) SO_3 の含有量が、0.15～0.30重量%である第1項記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス、

(3) 酸化コバルトの含有量が、 CoO 換算で0.0005重量%以下である第1項又は第2項記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス、

(4) 試料の厚み3.5mmで測定した透過率曲線において、波長330nmにおける透過率が7%以下であり、かつ波長430～780nmの可視域において特定波長域の吸収がなく、88%以上の透過率を有する第1項乃至第3項のいずれかに記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス、

(5) 珪砂100重量部に対して、ソーダ灰25～36重量部、石灰石23～33重量部、カーボン0.026～0.13重量部、芒硝1.0～3.0重量部の比率で各原料が含まれるバッチ組成物を熔融し、フィーダーにおいて、酸化バナジウムを含有する着色フリット又は着色ペレットと、酸化マンガンを含む着色フリット又は着色ペレットを添加して攪拌したのち、成形することを特徴とする紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスの製造方法、

(6) 酸化マンガンを含む着色フリット又は着色ペレットが、その製造用原料混合物100重量部中少なくとも1.5重量部の硝酸イオンを含むバッチ組成物から製造されたものである第5項記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスの製造方法、

(7) フィーダーにおいて添加する着色フリットが、熔融ガラス100重量部に

対し、 V_2O_5 換算で5～15重量%の酸化バナジウムを含有する着色フリット0.27～2.0重量部、 MnO 換算で5～15重量%の酸化マンガンを含有する着色フリット0.27～2.7重量部及び0.1～1重量%のコバルトを含有する着色フリット0～0.4重量部である第5項又は第6項記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスの製造方法、

(8) フィーダーにおいて添加する着色ペレットが、熔融ガラス100重量部に對し、 V_2O_5 換算で10～30重量%の酸化バナジウムを含有する着色ペレット0.13～1.0重量部、 MnO 換算で10～30重量%の酸化マンガンを含有する着色ペレット0.13～1.3重量部及び0.1～1重量%のコバルトを含有する着色ペレット0～0.4重量部である第5項又は第6項記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスの製造方法、

(9) 第1項乃至第4項のいずれかに記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスを成形してなるガラス容器、及び、

(10) 内表面を脱アルカリ処理してなる第9項記載のガラス容器、を提供するものである。

ここに、酸化バナジウムは、 V_2O_3 、 VO_2 及び V_2O_5 のいずれをもいうが、その重量%表示は、含有される全ての酸化バナジウムを V_2O_5 に置き換えたときの値で表したものである。また、酸化マンガンは、 MnO 及び Mn_2O_3 のいずれをもいうが、その重量%表示は、含有される全ての酸化マンガンを MnO に置き換えたときの値で表したものである。さらにまた、酸化コバルトについても同様に、含有される全ての酸化コバルトを CoO に置き換えたときの値で表したものである。

図面の簡単な説明

第1図は、250～780nmの波長域における透過率曲線であり、第2図は、250～500nmの波長域における透過率曲線であり、第3図は、実験例で用いた測定用セルの形状及び測定法を示す説明図であり、第4図は、光入射角と透過率の関係を示すグラフである。

図中符号は、1は石英ガラス板、2はアクリル樹脂板、3はゴム板、4は試料である。

発明を実施するための最良の形態

ガラス容器に詰められる飲料等の内容物に含まれる青色系、赤色系及び黄色系の色素の食用着色料（例えば、食用赤色104号、食用赤色105号、食用赤色106号、食用黄色4号、食用黄色5号、食用青色1号、食用青色2号、 β -カロチン、ハイビスカス色素、ブドウ果皮色素等が知られている。）の特性を調べたところ、これらの色素の分解には、色素の可視部の吸光係数が最大になる波長の光ばかりでなく、吸光係数は小さいが近紫外乃至可視部の短波長領域のエネルギーの高い光、即ち450nm以下、特に300～400nmの波長の光も大きく影響していることが解明され、またその結果は、各種清涼飲料、ビールを除くアルコール飲料の劣化と、その原因となる光の波長との関係の研究結果とも一致した。即ち、近紫外領域から可視短波長域の吸収に優れるガラスは、ガラス容器の内容物の光劣化を抑制し、ガラスの明度が高く、ガラス自身がほぼ無色であるガラス容器は、内容物の色を美しく見せることが明らかになった。

本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、酸化バナジウムを V_2O_5 換算で0.04～0.10重量%と酸化マンガンをも MnO 換算で0.04～0.13重量%含有し、かつ酸化バナジウムと酸化マンガンの重量比が、 V_2O_5/MnO 換算で0.6～1.7であることを特徴とする。

酸化バナジウムは、紫外線吸収剤としての作用を有し、本発明のガラス中に主として V_2O_5 の形態で含有されるが、 V_2O_3 、 VO_2 の存在を妨げるものではない。 V_2O_5 に対する V_2O_3 及び VO_2 の含有比は、 SO_3 の含有量によっても変化し明らかではないが、 V_2O_3 及び VO_2 が増加するとガラスが緑色に着色し、マンガンによる消色が困難となるので、これらは存在しないことが好ましい。酸化バナジウムの含有量が V_2O_5 換算で0.04重量%未満であると、紫外線吸収効果が不十分になるおそれがある。また、0.10重量%を超えると、消色が困難になる。ガラスの紫外線吸収効果、消色等を考慮すると、酸化バナジウムの含

有量は、 V_2O_5 換算で0.05～0.09重量%であることがより好ましい。

酸化マンガンは、紫外線吸収剤として含有される酸化バナジウム及び通常原料から不可避免的に導入される Fe_2O_3 による、ガラスの黄緑色着色を消色するために必須の成分であり、 SO_3 、酸化バナジウム、酸化鉄の含有量に応じて、 MnO 換算で0.04～0.13重量%を含有させる。酸化マンガンは、 MnO 及び Mn_2O_3 としてガラス中に存在し、その比率は明らかではないが、消色効果を有するのは Mn^{3+} イオンである。酸化マンガンの含有量が MnO 換算で0.04重量%未満であると、消色の効果が不十分になるおそれがある。また、0.13重量%を超えると、過剰の Mn^{3+} イオンの赤紫色の着色が、これを消色するための後述の酸化コバルトを含有させても十分に消色できないか、あるいは、消色できてもガラスの明度を減少させ、透明感を損なうおそれがある。消色効果等を考慮すると、酸化マンガンの含有量は、 MnO 換算で0.05～0.10重量%であることがより好ましい。

本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、さらに酸化バナジウムと酸化マンガンを、 V_2O_5/MnO 換算で0.6～1.7の重量比で含有することが必須である。 V_2O_5/MnO が0.6未満であると、ガラスの主波長(λ_d)が長波長側にシフトし、ガラスが淡ピンク色に着色するおそれがある。逆に、 V_2O_5/MnO が1.7を超えると、主波長(λ_d)が短波長側にシフトし、ガラスが淡黄緑色に着色するおそれがある。ガラスの無色感をより一層確実に得るためには、酸化バナジウムと酸化マンガンを、 V_2O_5/MnO 換算で0.8～1.5の重量比で含有させることがより好ましい。

本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、 SO_3 を0.15～0.30重量%含有することが好ましい。 SO_3 は、芒硝とカーボンの組合せで原料バッチに添加された清澄剤のガラス中の残留分であってよく、その量が0.15～0.30重量%となるように、芒硝、カーボン及びその他の原料バッチ、フリット又はペレットの酸化還元性を支配する酸化剤、還元剤の量を決定することができ、また連続溶融炉等の炉の雰囲気調整することができる。ガラス中の SO_3 含有量が0.15重量%未満であると、ガラスが還元性側に偏り、 V_2O_5

に対する V_2O_3 、 VO_2 の比率及び Fe_2O_3 に対する FeO の比率が高くなると共に、 MnO に対する Mn_2O_3 の比率が低くなるために、ガラスに緑色乃至青味を生じるおそれがある。逆に、ガラス中の SO_3 含有量が 0.30 重量%を超えると、ガラス中にシードが残るおそれがある。ガラスの淡緑色乃至淡青色着色の防止、ガラス中のシード等を考慮すると、ガラス中の SO_3 含有量は、0.20～0.28 重量%に制御されることがより好ましい。

酸化コバルトは、 Mn^{3+} イオンによる赤紫色の着色を消色する効果を有する。酸化コバルトの含有は必須ではないが、 Mn^{3+} イオンが過剰気味の場合、それによる赤紫色を消色するために、必要に応じて CoO 換算で 0.0005 重量%以下の量で含有させることができる。酸化コバルトの量が 0.0005 重量%を超えると、明度が低下し、ガラスの透明感が損なわれるおそれがある。ガラスの透明感等を考慮すると、酸化コバルトの含有量は、 CoO 換算で 0.0004 重量%以下であることがより好ましい。

本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスの組成は、優れた化学的耐久性があり、失透するおそれがないこと、溶融の適度の容易性等を考慮すると、 SiO_2 65～75 重量%、 Al_2O_3 0～5 重量%、 CaO 6～15 重量%、 MgO 0～4 重量%、 Na_2O 10～17 重量%、 K_2O 0～4 重量%、 Fe_2O_3 0～0.08 重量%、 FeO 0～0.01 重量%、 SO_3 0.15～0.30 重量%、酸化バナジウム (V_2O_5 換算) 0.04～0.10 重量%、酸化マンガン (MnO 換算) 0.04～0.13 重量%及び酸化コバルト (CoO 換算) 0～0.0005 重量%であることが好ましい。

SiO_2 はガラス形成酸化物であり、65～75 重量%含有させることが好ましい。 SiO_2 の含有量が 65 重量%未満であると、ガラスの化学的耐久性が低下するおそれがあり、逆に 75 重量%を超えると、失透し易くなる傾向が生じる。ガラスの化学的耐久性、失透性等を考慮すると、 SiO_2 は 68～74 重量%含有させることがより好ましい。

Al_2O_3 はガラス中間酸化物であり、ガラスの化学的耐久性を向上させる効果を有する。 Al_2O_3 の含有は必須ではないが、含有させる場合は 5 重量%以

下であることが好ましい。 Al_2O_3 の含有量が5重量%を超えると、溶融が困難になるおそれがある。ガラスの化学的耐久性、溶融性等を考慮すると、 Al_2O_3 は1~4重量%含有させることがより好ましい。

CaO はガラス修飾酸化物であり、ガラスの化学的耐久性を向上させる効果を有すると共に、溶融性を改善する。 CaO は、6~15重量%含有させることが好ましい。 CaO の含有量が6重量%未満であると、化学的耐久性が不十分となるおそれがあり、逆に15重量%を超えると、失透し易くなる傾向がある。ガラスの化学的耐久性、溶融性、失透性等を考慮すると、 CaO は8~13重量%含有させることがより好ましい。

MgO はガラス修飾酸化物であり、 CaO と同様に、ガラスの化学的耐久性を向上させる効果を有すると共に、溶融性を改善する。 MgO の含有は必須ではないが、含有させる場合は4重量%以下であることが好ましい。 MgO の含有量が4重量%を超えると、失透し易くなる傾向がある。ガラスの化学的耐久性、溶融性、失透性等を考慮すると、 MgO は0.1~3重量%含有させることがより好ましい。

Na_2O はガラス修飾酸化物であり、原料の溶解を促進する効果を有する。 Na_2O は、10~17重量%含有させることが好ましい。 Na_2O の含有量が10重量%未満であると、ガラスの溶融が困難になり、逆に17重量%を超えると、ガラスの化学的耐久性が低下するおそれがある。ガラスの溶融性、化学的耐久性等を考慮すると、 Na_2O は11~15重量%含有させることがより好ましい。

K_2O はガラス修飾酸化物であり、 Na_2O と同様に、原料の溶解を促進する効果を有する。 K_2O の含有は必須ではないが、含有させる場合は4重量%以下であることが好ましい。 K_2O の含有量が4重量%を超えると、失透し易くなる傾向がある。ガラスの溶解性、失透性等を考慮すると、 K_2O は0.1~3重量%含有させることがより好ましい。

Fe_2O_3 は、ガラスの原料バッチの珪砂に不純物として含まれる鉄から不可避免的に生成する成分である。本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス中には含有される必要はなく、全く含有されないことが好ましい。 Fe_2

O_3 の含有量は、ガラス原料用として販売されている珪砂を用いると、通常は0.08重量%以下となる。 Fe_2O_3 の含有量が0.08重量%を超えると、 Fe^{3+} イオンによる黄緑色の着色を Mn^{3+} イオンで消色することが困難になる。ガラスの着色防止等を考慮すると、 Fe_2O_3 は0.06重量%以下であることがより好ましく、0.04重量%以下であることがさらに好ましい。

FeO は、ガラスの原料バッチの珪砂に不純物として含まれる鉄から、ガラス熔融過程で不可避免的に生成する成分である。本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスを得るには不必要な成分であり、その含有量は0.01重量%以下であることが好ましい。 FeO の含有量が0.01重量%を超えると、ガラスに青味が生じるおそれがある。ガラスを確実に無色透明とするためには、 FeO の含有量は0.006重量%以下であることがより好ましく、0.004重量%以下であることがさらに好ましい。

上記の組成範囲とすることにより、試料の厚み3.5mmで測定した透過率曲線において、波長330nmにおける透過率が7%以下であり、かつ波長430～780nmの可視域において特定波長域の吸収がなく、88%以上の透過率を有する紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスを得ることができる。波長330nmにおける透過率が7%以下であると、ガラス容器として用いた場合、容器内の飲料等の内容物へ影響を与える紫外線の侵入を実質的に遮断することができ、内容物の紫外線による着色、変色や、色素の分解による褪色、香味の劣化等を防止することができる。波長330nmにおける透過率は、5%以下であることがより好ましく、3%以下であることがさらに好ましい。また、波長430～780nmの可視域において特定波長域の吸収がなく、透過率が88%以上であると、ガラス容器として用いた場合、内容物を美しく見せることができる。波長430～780nmの可視域において透過率が88%未満の領域があると、ガラス容器の透明感が損なわれたり、薄く着色する場合がある。さらに、本発明のガラスを建築用、車両用板ガラスとして使用した場合、日焼け防止等の紫外線遮蔽効果を十分に発揮することができる。

また、本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、試料の厚

み3.5mmで得たデータから厚み10mmにおける値に換算した値として、明度(Y)80%以上、主波長(λ_d)560~585nm、刺激純度(Pe)2.5%以下であることが好ましい。可視域に特定波長の吸収を有しないこの種のガラスにおいては、主波長(λ_d)が560nm未満であるとガラスに青味が生じ、逆に585nmを超えるとガラスに赤味を生じるおそれがある。さらに、ガラス中の酸化バナジウム、酸化マンガンの含有量及び含有比、酸化コバルトの含有量を制御することにより、試料の厚み3.5mmで得たデータから厚み10mmにおける値に換算した値として、明度(Y)82%以上、主波長(λ_d)565~575nm、刺激純度(Pe)2%以下の一層無色感の強い紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスを得ることができる。

本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス及びガラス容器の製造方法の一態様は次の通りである。即ち、珪砂100重量部に対して、ソーダ灰25~36重量部、石灰石23~33重量部、カーボン(純度100重量%として)0.026~0.13重量部、芒硝1.0~3.0重量部の比率で各原料が含まれるバッチ組成物を1,400~1,500℃で熔融し、作業室で1,200~1,350℃に調整し、1,270~1,330℃のフィーダーにおいて、酸化バナジウムを含有する着色フリット又は着色ベレットと、酸化マンガンを含む着色フリット又は着色ベレット、さらに必要に応じてコバルトを含む着色フリット又は着色ベレットを添加して攪拌したのち、ゴブを成形機に入れ、700~1,000℃の間で容器形状に成形する。成形されたガラス容器を、500~600℃で歪を取り除くために徐冷炉に導入し、30分~2時間で常温まで冷却して製品とする。本発明のガラスから板ガラスを成形する場合には、キャストイングプレス法、フロート法、ダウンドロー法、引上法等の常法を用いることができる。なお、上記のバッチ組成物中のカーボンの比率は、カーボン純度100重量%の場合の数値であり、使用するカーボンの純度が異なる場合には、それに応じて比率を変更する。また、珪砂100重量部に対するカーボン(純度100重量%)及び芒硝の量は、それぞれ0.03~0.07重量部、1.2~2.0重量部であることがより好ましい。

ソーダライムシリカ系ガラスには、通常数重量%程度の Al_2O_3 成分が含まれているが、珪砂中に不純物として含有されている Al_2O_3 成分が少ない場合には、上記の原料の他に、さらにアルミナ、水酸化アルミニウム、長石類等の原料を加えて組成を調整することができる。

カレットを使用する場合には、カレット中の SO_3 、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト等の含有量に応じて、バッチの調合比及び着色フリット、着色ペレットの添加量を調整することができる。また、バッチに酸化コバルトが含有される場合は、コバルトを含有する着色フリット又は着色ペレットの添加量を調整することができる。

本発明のガラス容器は、内表面を脱アルカリ処理することが好ましい。ガラス容器の内表面を脱アルカリ処理することにより、内容物に入射する紫外線量を低減することができる。この効果が発現するメカニズムは明らかではないが、光入射角が大きい程その効果が大きい。商品が陳列される場合には、光入射角は比較的大きいので、脱アルカリ処理による効果は有利に働く。脱アルカリ処理としては、例えば、フッ化炭化水素基を有する化合物、亜硫酸ガス、硫酸アンモニウム等を用いる処理を挙げることができる。これらの中で、ハンドリング等を考慮すると、フッ化炭化水素基を有する常温で気体の化合物を用いる処理が好ましい。フッ化炭化水素基を有する常温で気体の化合物としては、例えば、1,1-ジフルオロエタン、1,1,1,2-テトラフルオロエタン、ジフルオロメタン等を挙げることができる。脱アルカリ処理時のガラス容器の内表面の温度は、500～730℃であることが好ましい。ガラス容器の内表面の温度が500℃未満であると、脱アルカリ処理の効果が不十分となるおそれがあり、730℃を超えると、ガラス容器が変形するおそれがある。脱アルカリ処理時のガラス容器の内表面の温度は、580～700℃であることがより好ましい。

本発明方法においては、フィーダーにおいて、酸化バナジウムを含有する着色フリット又は着色ペレットと、酸化マンガンを含有する着色フリット又は着色ペレットと、さらに必要に応じてコバルトを含有する着色フリット又は着色ペレットを熔融ガラスに添加して攪拌する。着色フリット又は着色ペレットは、各着色

成分を単独で含むものであってもよく、2種以上を組み合わせて含むものであってもよい。フィーダーにおいて添加する着色フリットは、それぞれの着色成分を含有する硼珪酸塩系等の低融点ガラスのものを使用することができる。また、着色ペレットは、それぞれの着色剤粉末と着色成分を含まない低融点ガラスフリットを混合、造粒して得たものを使用することができる。これらの着色フリット又は着色ペレットは、任意に組み合わせて用いることができる。

酸化マンガンを含有する着色フリット又は着色ペレットは、その製造用原料混合物100重量部中少なくとも1.5重量部の硝酸イオン(NO_3^-)を含有するバッチ組成物から製造されたものであることが好ましい。着色フリット又は着色ペレットの製造用原料混合物100重量部中の硝酸イオン含有量が1.5重量部未満であると、得られたガラス中において MnO に対する Mn_2O_3 の比率が少なくなり、十分な消色効果が得られないおそれがある。 Mn^{3+} イオンによる消色効果を考慮すると、着色フリット又は着色ペレットの製造用原料混合物100重量部中の硝酸イオン含有量は2.0重量部以上であることがより好ましく、ガラスが必要以上に酸化性にならない程度の量の硝酸イオンを含有させることができる。

本発明方法において、フィーダーにおいて熔融ガラスに添加する酸化バナジウムを含有する着色フリットの酸化バナジウム濃度は、 V_2O_5 換算で5~15重量%であることが好ましい。また、酸化バナジウムを含有する着色フリットの添加量は、熔融ガラス100重量部に対して0.27~2.0重量部であることが好ましく、0.33~1.8重量部であることがより好ましい。酸化バナジウムを含有する着色フリットの酸化バナジウム濃度が、 V_2O_5 換算で5重量%未満であると、着色フリットの添加量を多くする必要がある、熔融ガラスの温度が下がり、泡切れが悪くなる傾向となる。逆に、酸化バナジウム濃度が、 V_2O_5 換算で15重量%を超える着色フリットは、製造が困難であると共に、添加量を少なくする必要がある、熔融ガラス中の酸化バナジウムの分散が均一になりにくい。酸化バナジウムを含有する着色フリットの添加量が熔融ガラス100重量部に対して0.27重量部未満であると、紫外線吸収効果が不十分になるおそれがある。酸

化バナジウムを含有する着色フリットの添加量が溶融ガラス100重量部に対して2.0重量部を超えると、消色が困難になり、黄緑色に着色するおそれがある。

本発明方法において、フィーダーにおいて溶融ガラスに添加する酸化マンガンを含有する着色フリットの酸化マンガンの濃度は、 MnO 換算で5~15重量%であることが好ましい。また、酸化マンガンを含有する着色フリットの添加量は、溶融ガラス100重量部に対して0.27~2.7重量部であることが好ましく、0.33~2.0重量部であることがより好ましい。酸化マンガンを含有する着色フリットの酸化マンガンの濃度が、 MnO 換算で5重量%未満であると、着色フリットの添加量を多くする必要がある、溶融ガラスの温度が下がり、泡切れが悪くなる傾向となる。逆に、酸化マンガンの濃度が、 MnO 換算で15重量%を超える着色フリットは、製造が困難であると共に、添加量を少なくする必要がある、溶融ガラス中の酸化マンガンの分散が均一になりにくい。酸化マンガンを含有する着色フリットの添加量が溶融ガラス100重量部に対して0.27重量部未満であると、消色の効果が不十分となるおそれがある。酸化マンガンを含有する着色フリットの添加量が溶融ガラス100重量部に対して2.7重量部を超えると、過剰の Mn^{3+} イオンの赤紫色の着色が、これを消色するための後述の酸化コバルトを含有させても十分に消色できないか、あるいは、消色できてもガラスの明度を減少させ、透明感を損なうおそれがある。

本発明方法において、フィーダーにおいて溶融ガラスに添加する酸化バナジウムを含有する着色ペレットの酸化バナジウム濃度は、 V_2O_5 換算で10~30重量%であることが好ましい。また、酸化バナジウムを含有する着色ペレットの添加量は、溶融ガラス100重量部に対して0.13~1.0重量部であることが好ましく、0.17~0.91重量部であることがより好ましい。酸化バナジウムを含有する着色ペレットの酸化バナジウム濃度が、 V_2O_5 換算で10重量%未満であると、着色ペレットの添加量を多くする必要がある、溶融ガラスの温度が下がり、泡切れが悪くなる傾向となる。逆に、酸化バナジウム濃度が、 V_2O_5 換算で30重量%を超える着色ペレットは、着色剤粉末に対する着色成分を含まない低融点ガラスフリットの比率が少なくなるために、フィーダーにおける溶融

性が悪化するおそれがあると共に、熔融ガラス中の酸化バナジウムの分散が均一になりにくい。酸化バナジウムを含有する着色ペレットの添加量が熔融ガラス100重量部に対して0.13重量部未満であると、紫外線吸収効果が不十分になるおそれがある。酸化バナジウムを含有する着色ペレットの添加量が熔融ガラス100重量部に対して1.0重量部を超えると、消色が困難になり、黄緑色に着色するおそれがある。

本発明方法において、フィーダーにおいて熔融ガラスに添加する酸化マンガン含有する着色ペレットの酸化マンガン濃度は、 MnO 換算で10~30重量%であることが好ましい。また、酸化マンガン含有する着色ペレットの添加量は、熔融ガラス100重量部に対して0.13~1.3重量部であることが好ましく、0.17~1.0重量部であることがより好ましい。酸化マンガン含有する着色ペレットの酸化マンガン濃度が、 MnO 換算で10重量%未満であると、着色ペレットの添加量を多くする必要がある、熔融ガラスの温度が下がり、泡切れが悪くなる傾向となる。逆に、酸化マンガン濃度が、 MnO 換算で30重量%を超える着色ペレットは、着色剤粉末に対する着色成分を含まない低融点ガラスフリットの比率が少なくなるために、フィーダーにおける熔融性が悪化するおそれがあると共に、熔融ガラス中の酸化マンガンの分散が均一になりにくい。酸化マンガン含有する着色ペレットの添加量が熔融ガラス100重量部に対して0.13重量部未満であると、消色の効果が不十分となるおそれがある。また、酸化マンガン含有する着色ペレットの添加量が熔融ガラス100重量部に対して1.3重量部を超えると、過剰の Mn^{3+} イオンの赤紫色の着色が、これを消色するための後述の酸化コバルトを含有させても十分に消色できないか、あるいは、消色できてもガラスの明度を減少させ、透明感を損なうおそれがある。

本発明方法において、必要に応じてフィーダーにおいて熔融ガラスに添加するコバルト含有する着色フリット又は着色ペレットのコバルト濃度は、0.1~1重量%であることが好ましい。また、コバルト含有する着色フリット又は着色ペレットの添加量は、熔融ガラス100重量部に対して0.4重量部以下であることが好ましく、0.32重量部以下であることがより好ましい。コバルトを

含有する着色フリット又は着色ペレットのコバルト濃度が、0.1重量%未満であると、着色フリット又は着色ペレットの添加量を多くする必要があり、溶融ガラスの温度が下がり、泡切れが悪くなる傾向となる。逆に、コバルト濃度が、1重量%を超える着色フリット又は着色ペレットは、溶融ガラス中のコバルトの分散が均一になりにくい。コバルトを含有する着色フリット又は着色ペレットの添加量が溶融ガラス100重量部に対して0.4重量部を超えると、青色に着色するおそれがある。コバルトを含有する着色フリット又は着色ペレットを添加することにより、清涼感がある紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスを製造することができる。

実施例

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

実施例及び比較例において、明度(Y)、主波長(λ_d)、刺激純度(Pe)は、3.5mm厚に鏡面研磨したサンプルを分光光度計[(株)日立製作所、U-3410]で測定して得た透過率曲線から、JIS Z 8701に記載のCIE法に基づいて計算し、10mmにおける値に換算した。ガラス組成の分析は、蛍光X線分析装置[(株)リガク、3070]を用いて行った。また、 Fe_2O_3 とFeOの比率は、分光光度計を用いて波長1,000nmの吸光度から計算した。アルコール飲料の吸光度は、分光光度計[(株)島津製作所、UV-1600]を用いて測定した。

実施例1 (ガラス容器の製造)

ケマートン珪砂100重量部、ソーダ灰27.5重量部、石灰石27.5重量部、セレン0.002重量部、カーボン(純度85重量%)0.06重量部、芒硝1.5重量部、酸化コバルト(Co_3O_4)0.00015重量部を秤量し、混合してバッチ組成物を調製した。このバッチ組成物を、溶解能力180トン/日の連続溶解炉に導入し、ガラス溶融温度1,400℃で24時間溶融し、さらに1,270℃のフィーダーにおいて、溶融ガラス100重量部に対し、10重量%(V_2O_5 換算)の酸化バナジウムを含有する着色フリット0.4重量部及び9.8重量

％(MnO換算)の酸化マンガンを含む着色フリット(フリット製造用原料の1成分として硝酸ナトリウムを使用)0.5重量部を添加し、攪拌して均一にしたのち成形し、徐冷炉設備を有するラインで、内容積210mLの、酸化バナジウムを V_2O_5 換算で0.040重量％、酸化マンガンはMnO換算で0.049重量％、酸化コバルトをCoO換算で0.00012重量％含有するガラス容器を製造した。

得られたガラス容器から測定用サンプルを切り出して研磨し、分光光度計で透過率曲線を求めた。このガラス容器は、試料厚さ10mm換算で、明度(Y)が85.2％、主波長(λ_d)が560.2nm、刺激純度(Pe)が1.2％であった。330nmにおいて、透過率は6.9％であった。430～780nmの可視域において、透過率は88％以上であり、特定波長域の吸収は認められなかった。

実施例2～15及び比較例1～2

バッチの調合比及び着色フリットの種類と添加量を変更した以外は、実施例1と同様の条件でガラス容器を製造し、物性測定を行った。

比較例3

通常のフリントガラス容器について、物性測定を行った。

実施例1～15及び比較例1～3の結果を、第1表に示す。また、実施例10、比較例2及び比較例3のガラスの透過率曲線を、第1図及び第2図に示す。

第1表-1

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
着色フリット (重量部) ¹⁾	0.4	0.4	0.4	0.8	0.8	0.8
酸化バナジウム	0.33	0.5	0.67	0.67	0.83	1.0
酸化マンガン ²⁾	—	—	—	—	—	—
コバルト	0.040	0.040	0.040	0.079	0.079	0.079
酸化バナジウム (V ₂ O ₅ 換算)	0.032	0.049	0.065	0.065	0.080	0.096
酸化マンガン (MnO換算)	0.00012	0.00012	0.00012	0.00012	0.00012	0.00012
酸化コバルト (CoO換算)	85.1	85.2	81.7	83.3	82.9	81.9
Y (%)	554.7	560.2	565.8	566.8	570.0	571.4
λ _d (nm)	1.1	1.2	1.6	2.2	2.4	2.4
Pe (%)	6.7	6.9	6.7	1.0	1.1	1.4
透過率 (%) (330nm)	>88	>88	>88	>88	>88	>88
透過率 (%) (430~780nm)						

[注] 1) 対溶融ガラス100重量部

2) MnO換算で酸化マンガン9.8重量%含有

第1表-2

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
着色フリット (重量部) ¹⁾	酸化バナジウム	0.6	0.6	0.6	0.6
	酸化マンガン ³⁾	0.6	0.7	0.8	0.8
	コバルト	—	—	—	0.04
ガラス組成 (重量%)	酸化バナジウム (V ₂ O ₅ 換算)	0.059	0.059	0.059	0.059
	酸化マンガン (MnO換算)	0.041	0.057	0.065	0.065
	酸化コバルト (CoO換算)	0.00012	0.00012	0.00012	0.00028
	Y (%)	83.1	83.5	83.3	83.4
色調値	λ _d (nm)	565.7	567.7	569.8	571.4
	Pe (%)	1.8	1.8	1.9	2.0
	透過率 (%) (330 nm)	2.5	2.7	2.5	2.6
透過率 (%) (430~780 nm)	>88	>88	>88	>88	>88

[注] 1) 対熔融ガラス100重量部

3) MnO換算で酸化マンガン8.2重量%含有

第1表-3

	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	比較例 2	比較例 3
着色フリット (重量部) ¹⁾	酸化バナジウム	1.0	1.0	0.6	-
	酸化マンガン ²⁾	1.0	1.2	-	-
	コバルト	-	-	0.03	-
	セレン	-	-	1.2	-
ガラス組成 (重量%)	酸化バナジウム (V ₂ O ₅ 換算)	0.098	0.098	0.059	-
	酸化マンガン (MnO換算)	0.096	0.106	-	-
	酸化コバルト (CoO換算)	0.00012	0.00012	0.00024	0.00012
	セレン	-	-	0.008	-
色調値	Y (%)	81.4	80.9	84.1	85.8
	λ _a (nm)	567.1	568.2	570.5	572.1
	Pe (%)	2.4	2.4	1.3	1.0
透過率 (%) (330nm)	0.8	0.7	0.8	2.7	61.6
透過率 (%) (430~780nm)	>88	>88	>88	>88	>88

[注] 1) 対熔融ガラス100重量部

2) MnO換算で酸化マンガン9.8重量%含有

第1表-4

		実施例14	実施例15
着色フリット (重量部) ¹⁾	酸化バナジウム	—	0.6
着色ペレット (重量部) ¹⁾	酸化バナジウム	0.3	—
	酸化マンガン	0.4	0.4
	コバルト	0.04	0.04
ガラス組成 (重量%)	酸化バナジウム (V_2O_5 換算)	0.060	0.059
	酸化マンガン (MnO 換算)	0.065	0.065
	酸化コバルト (CoO 換算)	0.00028	0.00028
色調値	Y (%)	83.6	83.5
	λ_d (nm)	566.2	566.1
	Pe (%)	1.2	1.1
透過率 (%) (330 nm)		2.5	2.4
透過率 (%) (430~780 nm)		>88	>88

[注] 1) 対熔融ガラス100重量部

[注]

バッチ配合組成：ケマートン珪砂 100重量部
 ソーダ灰 27.5重量部
 石灰石 27.5重量部
 セレン 0.002重量部
 芒硝 1.5重量部
 カーボン (85重量%) 0.06重量部
 Co_3O_4 0.00015重量部

着色フリット： V_2O_5 換算で酸化バナジウム10重量%含有

MnO 換算で酸化マンガン8.2重量%又は9.8重量%含有

コバルト 0.4 重量%含有

セレン 1.3 重量%含有

着色ペレット： V_2O_5 換算で酸化バナジウム 20 重量%含有

MnO換算で酸化マンガン 16.4 重量%含有

コバルト 0.4 重量%含有

酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化コバルト、セレン以外のガラス組成

SiO_2 71 重量%

Al_2O_3 2 重量%

CaO 11.3 重量%

MgO 0.15 重量%

Na_2O 12.5 重量%

K_2O 1.4 重量%

SO_3 0.22 重量%

Fe_2O_3 0.024 重量%

FeO 0.008 重量%

色調値：10mm厚換算値

透過率：3.5mm厚実測値

第1表、第1図及び第2図に見られるように、本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、試料の厚み3.5mmで測定した透過率曲線において、330nmにおける透過率は7%以下であり、430～780nmの可視域において特定波長域の吸収がなく、透過率が88%以上であり、酸化バナジウムとセレンを含有する比較例2のガラスと同等の性能を有する。酸化マンガンの含有量の少ない比較例1のガラスは、主波長(λ_d)が554.7nmであり、青味を有する。比較例3の通常のフリントガラスは、紫外線の透過率が高い。

実験例1（ガラス容器の脱アルカリ処理）

実施例10のガラス容器を成形し、ホットエンドコートを施したのち、容器内表面の温度が約630℃の状態、ガス投入装置を用いて容器内に1,1-ジフルオロエタンと空気の容量比1：1の混合ガスを導入し、脱アルカリ処理を行っ

た。次いで、徐冷炉で徐冷を行った。

脱アルカリ処理を行ったガラス容器のびん底中央部より、30mm×20mm×5mmのガラス片を切出し、ガラス容器の外表面側を平均粒径0.5μmの酸化セリウム砥粒を用いて鏡面研磨し、厚みを4.89mmに調整した。また、脱アルカリ処理を行っていない同一組成のガラス容器についても、同様の試料を作製した。

第3図に示す測定用セルを、石英ガラス板1、アクリル樹脂板2、ゴム板3、エポキシ系接着剤を用いて作製した。脱アルカリ処理を施した試料4については、ガラス容器内表面である脱アルカリ処理面が水に接触する面になるように配置した。また、脱アルカリ処理を行っていない試料についても、ガラス容器内表面が水に接触する面になるように配置した。

分光光度計[(株)日立製作所、U-3410]の検知器用開口部に積分球を取付け、蒸留水を満たした測定用セルに対する光入射角が0°、10°、23°、30°、40°となるように測定用セルをセットし、波長350nmの紫外線について透過率測定を行い、第4図に示す結果を得た。第4図に見られるように、脱アルカリ処理を施した本発明のガラスの紫外線透過率は、脱アルカリ処理を行っていない本発明のガラスのそれよりも低い。

実験例2（光による褪色の抑制効果）

食品添加物である食用青色1号の色素を含むアルコール飲料（アルコール度数6容量%）を、実施例10で製造したガラスびん、実験例1で脱アルカリ処理したガラスびん、比較例2で製造したガラスびん及び比較例3の通常フリントびん各9本に200mLずつ充填し、キャップで封をした。アルコール飲料を充填したガラスびんを、3本ずつ3グループに分け、その内2グループは屋外の影のない場所に放置して日光に暴露させ、残り1グループは冷暗所で保存した。日光に暴露した2グループは、それぞれ日光暴露中の紫外線照射量をA領域紫外線計[英弘精機(株)]を用いて測定し、累積照射量が4.8MJ/m²及び11.0MJ/m²に達した時点で、1グループずつ暴露を中止し回収した。

暴露終了後、ガラスびん中のアルコール飲料を孔径0.45μmのメンブレンフィルターでろ過し、色素の極大吸収波長630nmにおける吸光度を測定した。

色素残存率は、各グループの吸光度の平均値を使用して、照射量 t における吸光度 $A(t)$ を、日光に暴露していない冷暗所保存ガラスびん中のアルコール飲料の吸光度 $A(0)$ で除した商で表した。

$$\text{色素残存率} = \{A(t) / A(0)\} \times 100 (\%)$$

結果を、第2表に示す。

第2表

		食用青色1号残存率 (%)			
ガラスびん		実験例1	実施例10	比較例2	比較例3
脱アルカリ処理		あり	なし	なし	なし
累積照射量 (MJ/m ²)	4.8	90	90	89	77
	11.0	73	65	18	1

第2表に見られるように、630nmの吸光度から求めたアルコール飲料中の食用青色1号の残存率は、11.0MJ/m²の累積照射量において、比較例3の脱アルカリ処理のない通常フリントびんでは1%、脱アルカリ処理のない比較例2の酸化バナジウムと酸化コバルトとセレンを含有するガラスびんでは18%であるのに対して、本発明の脱アルカリ処理のない実施例10のガラスびんでは65%、本発明の脱アルカリ処理を行った実験例1のガラスびんでは73%であり、いずれも高い残存率を示している。とりわけ、脱アルカリ処理を施した本発明のガラスびんは、一層色素残存率が高いことが分かる。

産業上の利用可能性

本発明の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスは、紫外線吸収作用、特に近紫外領域から可視短波長域の吸収性に優れ、ガラス容器に成形して用いる場合には、内容物の紫外線による着色、変色、褪色や、香味の劣化等を防止し、ガラス容器内の内容物の色が従来の紫外線吸収着色ガラス容器に比べ、一層美しく見える無色透明ガラス容器とすることができる。また、建築用、車両用等の板ガラスとした場合には、日焼け防止用等の紫外線遮蔽効果が得られると共に、視界の明るい無色透明な板ガラスとすることができる。

請求の範囲

1. 酸化バナジウムの含有量が、 V_2O_5 換算で0.04～0.10重量%、酸化マンガンの含有量が、 MnO 換算で0.04～0.13重量%、酸化バナジウムと酸化マンガンの重量比が、 V_2O_5/MnO 換算で0.6～1.7であることを特徴とする紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス。
2. SO_3 の含有量が、0.15～0.30重量%である請求の範囲第1項記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス。
3. 酸化コバルトの含有量が、 CoO 換算で0.0005重量%以下である請求の範囲第1項又は第2項記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス。
4. 試料の厚み3.5mmで測定した透過率曲線において、波長330nmにおける透過率が7%以下であり、かつ波長430～780nmの可視域において特定波長域の吸収がなく、88%以上の透過率を有する請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラス。
5. 珪砂100重量部に対して、ソーダ灰25～36重量部、石灰石23～33重量部、カーボン0.026～0.13重量部、芒硝1.0～3.0重量部の比率で各原料が含まれるバッチ組成物を溶融し、フィーダーにおいて、酸化バナジウムを含有する着色フリット又は着色ペレットと、酸化マンガンを含む着色フリット又は着色ペレットを添加して攪拌したのち、成形することを特徴とする紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスの製造方法。
6. 酸化マンガンを含む着色フリット又は着色ペレットが、その製造用原料混合物100重量部中少なくとも1.5重量部の硝酸イオンを含むバッチ組成物から製造されたものである請求の範囲第5項記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスの製造方法。
7. フィーダーにおいて添加する着色フリットが、溶融ガラス100重量部に対し、 V_2O_5 換算で5～15重量%の酸化バナジウムを含む着色フリット0.27～2.0重量部、 MnO 換算で5～15重量%の酸化マンガンを含む着色フリット0.27～2.7重量部及び0.1～1重量%のコバルトを含む着色フリット0～0.4重量部である請求の範囲第5項又は第6項記載の紫外線吸

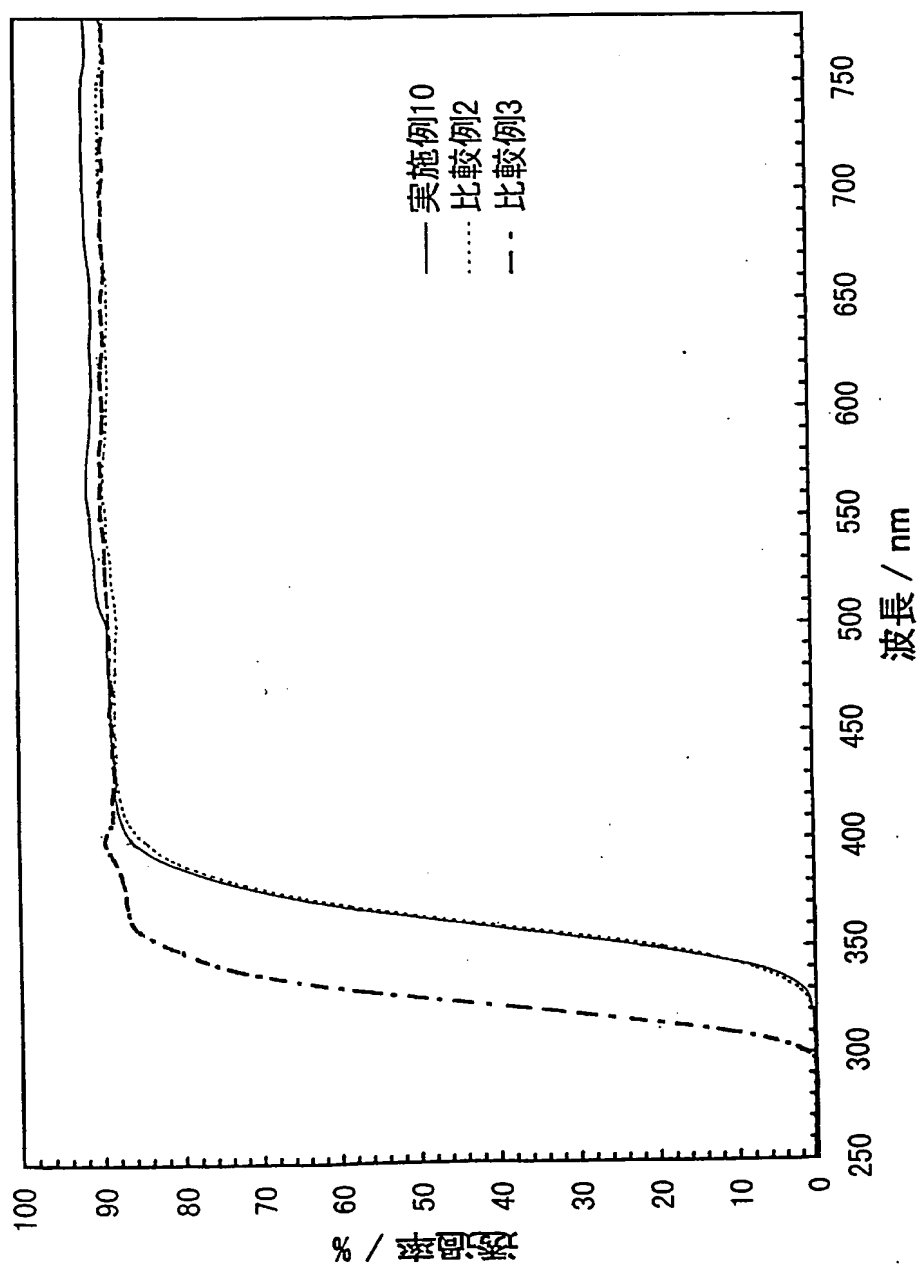
収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスの製造方法。

8. フィーダーにおいて添加する着色ペレットが、熔融ガラス100重量部に対し、 V_2O_5 換算で10～30重量%の酸化バナジウムを含有する着色ペレット0.13～1.0重量部、 MnO 換算で10～30重量%の酸化マンガンを含有する着色ペレット0.13～1.3重量部及び0.1～1重量%のコバルトを含有する着色ペレット0～0.4重量部である請求の範囲第5項又は第6項記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスの製造方法。

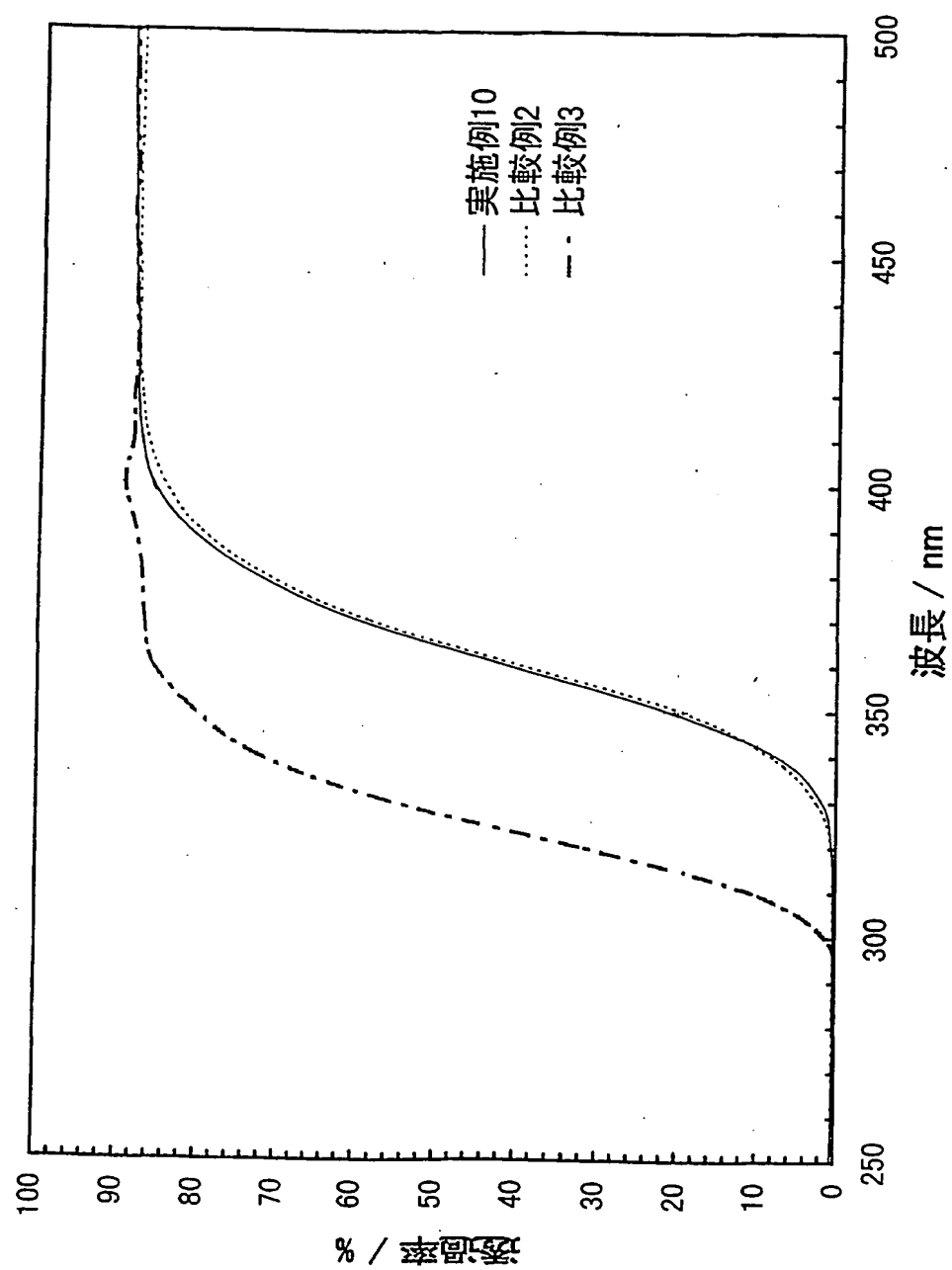
9. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の紫外線吸収無色透明ソーダライムシリカ系ガラスを成形してなるガラス容器。

10. 内表面を脱アルカリ処理してなる請求の範囲第9項記載のガラス容器。

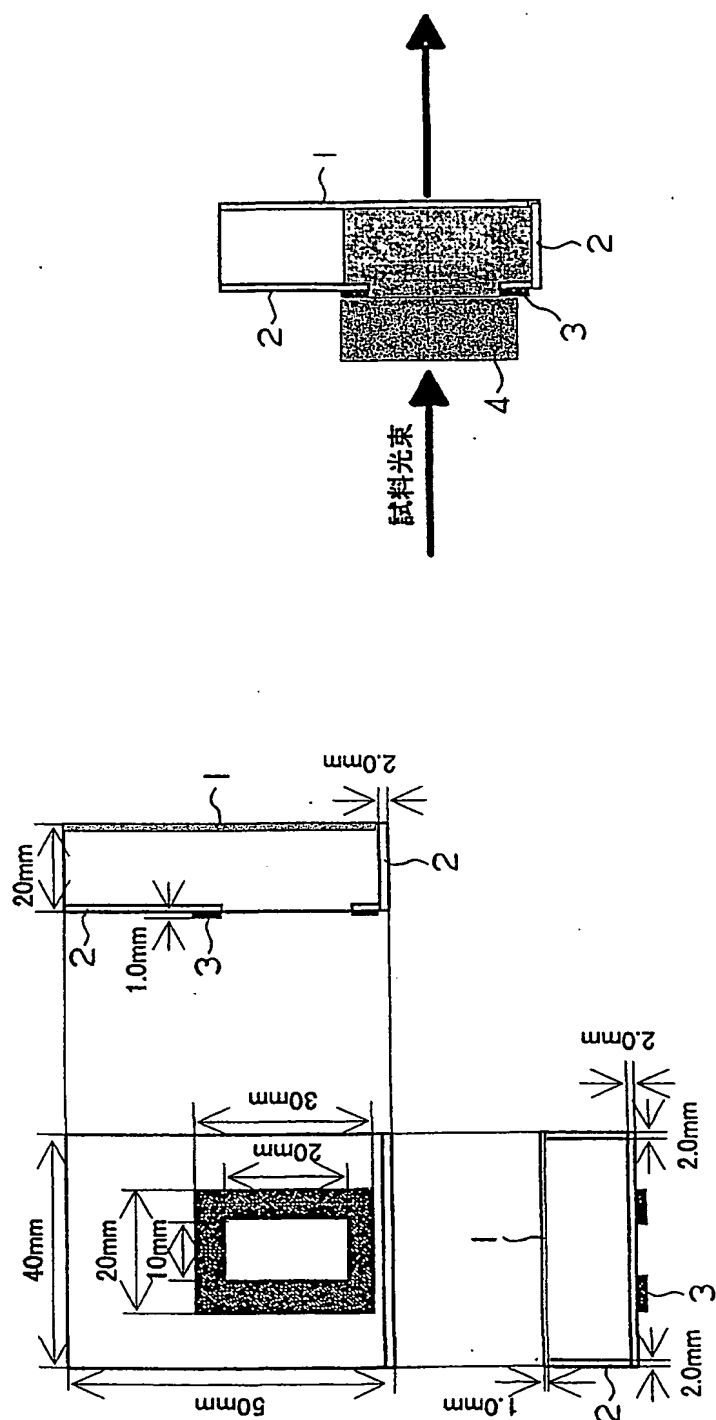
第1図



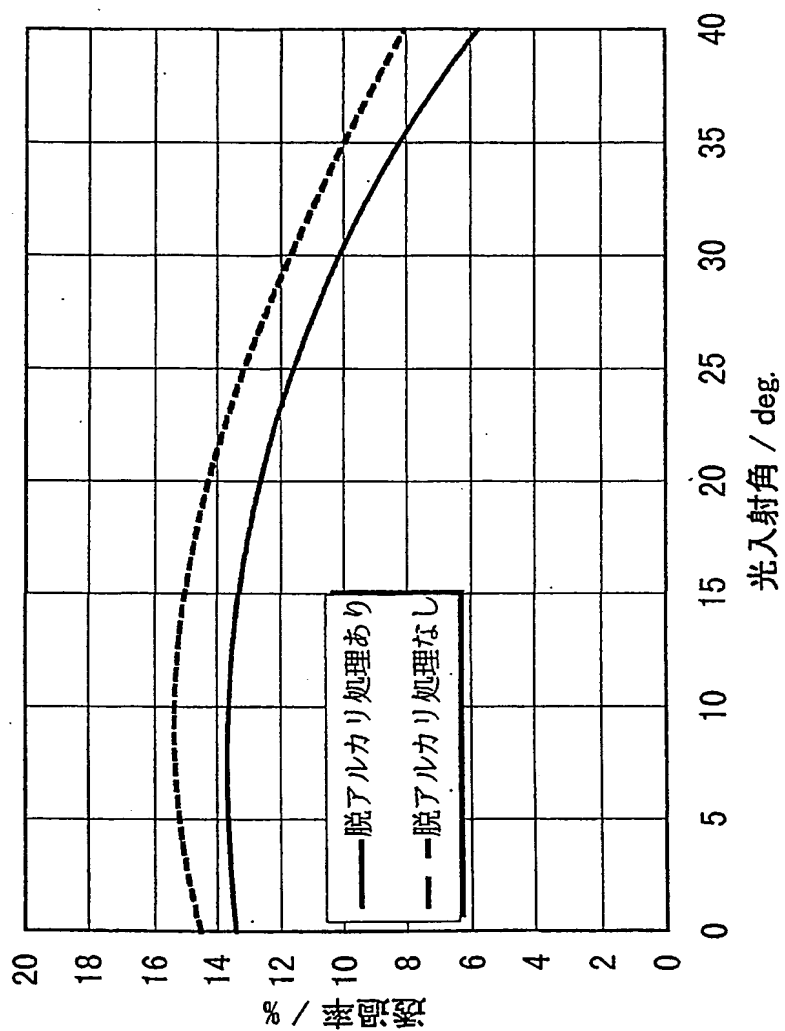
第2図



第3図



第4図



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C03C4/08, C03C3/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C03C4/08, C03C3/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 52-47811 A (Shin Nihon Garasu Kabushiki Kaisha), 16 April, 1977 (16.04.77), Claims; page 2, lower left column, lines 2 to 6; page 2, lower right column, lines 1 to 8; page 3, upper right column, lines 2 to 5; Table 2 (Family: none)	1, 3, 4, 9, 10 5, 6, 7, 8 2
X Y A	JP 52-47812 A (Shin Nihon Garasu Kabushiki Kaisha), 16 April, 1977 (16.04.77), Claims; page 2, lower left column, lines 3 to 7; page 2, lower right column, lines 2 to 10; page 3, upper right column, lines 11 to 14; Table 2 (Family: none)	1, 3, 4, 9, 10 5, 6, 7, 8 2
Y	JP 11-116270 A (Suntory Ltd.), 27 April, 1999 (27.04.99), Claims 4 to 8 (Family: none)	5, 6, 7, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
02 May, 2002 (02.05.02)

Date of mailing of the international search report
21 May, 2002 (21.05.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

C (Continuation).—DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2001-48576 A (Koa Garasu kabushiki Kaisha), 20 February, 2001 (20.02.01), Claims; Par. Nos. [0024], [0026], [0038] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.¹ C03C4/08, C03C3/078

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.¹ C03C4/08, C03C3/078

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案登録公報 1996-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国実用新案公報 1926-1996年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 52-47811 A (新日本硝子株式会社) 1977.04.16, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第2-6行目, 第2頁右下欄第1- 8行目, 第3頁右上欄第2-5行目, 表2 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 9, 10 5, 6, 7, 8 2
X Y A	J P 52-47812 A (新日本硝子株式会社) 1977.04.16, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第3-7行目, 第2頁右下欄第2- 10行目, 第3頁右上欄第11-14行目, 表2 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 9, 10 5, 6, 7, 8 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.05.02

国際調査報告の発送日

21.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
深草 祐一

4T 9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 11-116270 A (サントリー株式会社) 1999. 04. 27, 特許請求の範囲第4-8項 (ファミリーなし)	5, 6, 7, 8
PA	J P 2001-48576 A (興亜硝子株式会社) 2001. 02. 20, 特許請求の範囲, 【0024】段落, 【0026】段落, 【0038】段落 (ファミリーなし)	1-10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.